

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/075077 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B01J 37/34**,
C23C 14/22, 14/04, C01B 31/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/050073

(22) Date de dépôt international : 7 février 2005 (07.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04 50227 9 février 2004 (09.02.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DIJON,
Jean** [FR/FR]; Allée des Rousserolles, F-38800 Cham-
pagnier (FR). **GEFFRAYE, Françoise** [FR/FR]; 21, rue
de l'Isère, F-38500 LA Buisse (FR).

(74) Mandataire : **LEHU, Jean**; Brevatome, 3, rue du Docteur
Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

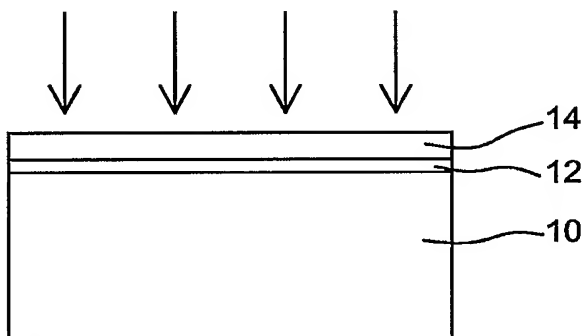
Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING A LAYER OF MATERIAL ON A SUPPORT

(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION D'UNE COUCHE DE MATERIAU SUR UN SUPPORT.



(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a
fragmented layer of a material on a support. The inventive method
is characterised in that it comprises the following steps consisting
in: intermittently depositing a continuous thin layer (14) of the ma-
terial on the support; and, subsequently, transforming said thin layer
into drops.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de réalisation d'une
couche fragmentée d'un matériau sur un support, caractérisé en ce
qu'il comporte : - une étape de dépôt, de façon discontinue dans le
temps, d'une couche mince continue (14) de ce matériau sur ledit
support, - puis une étape de mise en goutte de cette couche mince.

WO 2005/075077 A1

**PROCEDE DE REALISATION D'UNE COUCHE DE MATERIAU
SUR UN SUPPORT**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTERIEUR

L'invention concerne la réalisation d'une couche mince fragmentée de matériau sur un support.

5 Elle s'applique en particulier à l'obtention d'un catalyseur en vue de la réalisation de nanotubes ou nanofibres de carbone.

Le catalyseur est un des éléments importants permettant la croissance des nanotubes de
10 carbone aussi bien pour les méthodes de croissance en CVD (dépôt chimique en phase vapeur) thermique pur que pour les techniques de dépôt assisté par plasma.

Parmi les qualités recherchées pour le catalyseur, on trouve bien sûr son efficacité : les
15 problèmes d'intégration technologique font que l'on cherche à obtenir des catalyseurs qui permettent des réactions de croissance aux températures les plus basses possibles.

On cherche également un certain état de
20 division du catalyseur : en pratique, on cherche à réaliser des particules catalytiques de diamètre moyen faible. Le diamètre des nanotubes obtenus est une image directe du diamètre des particules catalytiques.

La stabilité vis-à-vis de la température
25 est également un paramètre important : il s'agit de la capacité du catalyseur à conserver son état de division sans coalescence des nanoparticules entre elles lors du procédé de croissance.

On cherche également un catalyseur qui puisse être intégré dans des dispositifs de microélectronique. A cette fin, on utilise des couches minces de nickel, de cobalt ou de fer.

5 Ce type de catalyseur est décrit par exemple dans la publication de Yudasaka M, *Applied Physic Letter* 1995, 67, p.2477. Il est connu que la taille des particules obtenues dépend de l'épaisseur de la couche déposée.

10 Par contre, le problème de la stabilité n'est pas résolu comme décrit par exemple dans la publication de Siegal MP et coll., *Applied Physics Letters* 2002, 80(12), p.2171 où une forte coalescence des gouttes de Ni est observée.

15 Par ailleurs, la mise en goutte ou le fractionnement du catalyseur ne se fait efficacement qu'à des températures de l'ordre de 600°C, ce qui condamne les procédés utilisant ce catalyseur à travailler à des températures proches de 600°C.

20 L'utilisation de plasma a été proposée en particulier sur des couches de Ni ou de Fe pour graver le catalyseur. Le plasma est soit un plasma d'azote à relativement haute température, de 600°C à 900°C (voir la publication de Gao JS, *Materials Science and Engineering* 2003, A352, p.308-313) ou un plasma d'ammoniac à 390°C, (voir par exemple la publication de Choi JH, *Thin Solid Films* 2003, 435, p.318-323).
25 L'objectif, dans ce dernier cas, est de graver le catalyseur pour contrôler la densité de particules. Les
30 particules obtenues sont relativement grosses (entre 60

et 100 nm de diamètre) sauf pour des épaisseurs de couche déposées de l'ordre du nm.

On voit donc que les 4 paramètres cités plus haut ne sont pas satisfaits et que le seul paramètre permettant de faire varier le diamètre des particules obtenues est l'épaisseur de la couche déposée. L'obtention, par les procédés décrits, d'un catalyseur, et plus généralement d'un matériau finement divisé, pose problème : elle nécessite en particulier des épaisseurs de couches très fines, difficiles à contrôler.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est un procédé de réalisation d'un matériau divisé permettant d'obtenir un grand état de division. Cet état de division est contrôlable au moyen d'un autre paramètre que l'épaisseur de la couche déposée de ce matériau.

L'invention concerne d'abord un procédé comportant une étape de dépôt sous forme discontinue d'une couche mince d'un premier matériau sur une face d'un support puis une étape de mise en goutte, par un traitement thermique ou par traitement par plasma d'hydrogène à basse température.

Par dépôt sous forme discontinue, on entend une succession de dépôts du même matériau entrecoupés par des phases d'attente sous vide ou sous atmosphère contrôlée, c'est-à-dire que le dépôt est discontinu dans le temps.

La couche mince est sous forme de film habituellement, et peut avoir une épaisseur comprise entre un et quelques nanomètres, par exemple entre 1 nm

et 10 nm. Il est préférable, de plus, que la tension superficielle du matériau situé en surface du support soit plus faible que celle du matériau à diviser. Avantageusement les gouttes formées sont arrondies de façon régulière, et/ou réparties de façon homogène. Il est préférable également que ces matériaux n'interagissent pas ou peu ensemble (peu de phénomènes de diffusion, pas ou peu de réactions chimiques).

Si le support interagit de façon trop importante avec le matériau à diviser, lors des étapes de dépôt puis de traitement plasma, on pourra réaliser au préalable une couche de barrière de diffusion, par exemple une couche de TiN si le premier matériau est du nickel. Cette couche barrière déterminera aussi les propriétés de division et la stabilité du matériau divisé.

Avantageusement, le premier matériau sera un métal catalytique comme du nickel, du fer ou du cobalt. Dans ce cas, si la mise en goutte est obtenue par traitement plasma d'hydrogène à basse température (typiquement à 300°C), on obtient alors un catalyseur actif à partir de 300°C qui peut être utilisé pour des procédés de croissance basse température.

L'étape de dépôt d'une couche de métal catalytique peut être réalisée en présence d'une pression partielle d'oxygène, ce qui permet de contrôler mieux encore le diamètre des grains du catalyseur.

L'invention concerne également un procédé de croissance de nanotubes ou de nanofibres de carbone, comportant :

- la réalisation d'une couche de catalyseur tel que décrit ci-dessus,

- la croissance de nanotubes ou de nanofibres sur la couche de catalyseur ainsi obtenue.

5 La croissance de nanotubes ou de nanofibres peut être obtenue par dépôt chimique en phase vapeur.

L'invention concerne également un procédé de réalisation d'une surface d'un support à rugosité contrôlée, comportant la réalisation d'une couche
10 mince, par exemple un film continu, de matériau sur ce support, selon l'une des méthodes décrites ci-dessus.

Elle concerne aussi un procédé de réalisation d'un mélange métal/oxyde en surface d'un support, comportant :

15 - la réalisation d'une couche mince fragmentée d'un matériau métallique sur ce support, tel que ci-dessus,

- la formation d'une couche d'oxyde sur la couche de matériau ainsi formée,

20 - une étape de polissage.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente un dispositif utilisé pour réaliser un procédé selon l'invention.

La figure 2 représente un composé selon
25 l'invention.

Les figures 3A et 3B représentent une image en microscopie électronique à balayage (MEB) d'un film de nickel de 3 nm, obtenu par un procédé selon l'art antérieur, et par un procédé selon l'invention.

La figure 4 représente des nanotubes obtenus par croissance sur un catalyseur selon un procédé conforme à l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

5 La figure 1 illustre un dispositif qui permet un contrôle très précis de l'épaisseur de la couche déposée et surtout le dépôt discontinu dans le temps de cette couche, par ailleurs continue sur une surface : il s'agit d'un groupe d'évaporation par canon
10 à électrons disposant d'un système planétaire.

 Une charge 1, par exemple de nickel, est évaporée à température ambiante à travers un cache 2 vers un porte-échantillon 3 lui même fixé sur un système planétaire tournant 5. Un détecteur 4 permet
15 de contrôler l'épaisseur de nickel déposé sur le porte-échantillon 3.

 La mesure, réalisée à l'aide des moyens 4 de mesure, se fait sur une épaisseur plus grande que l'épaisseur déposée sur le substrat 3, selon le rapport
20 entre la taille de l'ouverture 7 réalisée dans le cache 2 et le périmètre de ce même cache.

 Le porte-échantillon 3 ne subit le dépôt que lorsqu'il est dans l'axe de l'ouverture 7 réalisée dans le cache, alors que le détecteur 4 subit un dépôt
25 continu, pendant toutes les rotations du système planétaire.

 Ce dispositif permet de réaliser une évaporation discontinue contrôlée avec, par exemple, un temps de dépôt de 1/10 et un temps sans dépôt de 9/10
30 si la taille de l'ouverture correspond à un dixième du périmètre du cache.

La structure obtenue est illustrée sur la figure 2 et comporte un substrat 10, une couche, ou film, 14 de matériau déposé, d'épaisseur typiquement de 1 à 10 mm, obtenue par dépôt discontinu, et éventuellement une couche 12 de barrière de diffusion.

Un traitement thermique ou un traitement par plasma à hydrogène, à basse température permet de mettre en goutte le matériau déposé, c'est-à-dire de structurer le film de façon à former un ensemble discontinu de gouttes de matériau, plus ou moins homogènes et/ou régulières au niveau de leur forme, taille et répartition. Dans le cas d'un matériau catalytique, ce traitement peut également permettre d'activer ledit catalyseur de la couche 14. Par basse température, on entend typiquement de la température ambiante (environ 20°C) à 500°C, par exemple de 200°C à 500°C, et préféablement autour de 300°C.

Des exemples vont maintenant être donnés de réalisation de catalyseurs selon l'invention.

20

Exemple 1

Dans cet exemple, le matériau est traité par recuit.

La couche 12 est une couche de TiN de 60 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation cathodique réactive, à température ambiante.

Le gaz de pulvérisation est un mélange d'argon et d'azote (80 %/20 %).

La couche 14 de Ni est réalisée par canon à électrons à température ambiante avec le dispositif décrit ci-dessus, de manière discontinue. La mise en

30

goutte est obtenue par un traitement thermique standard à 600°C sous pression partielle d'hydrogène.

Plus généralement, on peut effectuer ce traitement thermique entre 500°C et 600°C, gamme classiquement utilisée.

Dans ces conditions, on obtient une distribution de particules de Ni dont la moyenne et l'écart type du diamètre sont donnés dans le Tableau I ci-dessous en fonction de l'épaisseur de Ni déposé.

Les résultats obtenus sur des couches standards de Ni (c'est-à-dire déposées de façon continue) sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

Epaisseur Ni	2 nm	3 nm	5 nm	10 nm
Moyenne	16 nm	17 nm	37,6	86,6
Ecart-type	0,7	0,7	0,5	0,6

Tableau I : Paramètres des distributions de particules obtenues d'après l'invention.

Epaisseur Ni	3 nm	10 nm
Moyenne	54 nm	139 nm
Ecart-type	0,45	0,68

Tableau II : Paramètres des distributions de particules obtenues avec des couches standards de Ni.

On voit en comparant les tableaux I et II que l'invention permet de gagner un facteur compris entre 1,5 et 3 sur le diamètre des particules obtenues.

Les figures 3A et 3B représentent chacune une image MEB d'un film de nickel de 3 nm déposé sur une sous-couche identique de TiN mis en goutte à 600°C.

La figure 3A (x 40000) concerne le cas d'un
 5 procédé standard, la figure 3B (x 100000) celui d'un
 procédé suivant l'invention. Là encore, il apparaît
 qu'un gain de l'ordre de 3 est obtenu avec un procédé
 selon l'invention.

10 **Exemple 2 (avec plasma)**

Dans cet exemple, le matériau est traité
 par plasma.

Les dépôts sont les mêmes que dans
 l'exemple 1 avec traitement du dépôt à 300°C par un
 15 plasma radiofréquence (RF) d'hydrogène.

La puissance RF est de 300 W, le temps de
 traitement de 10 minutes, la pression d'hydrogène de
 150 mTorr.

Le tableau III illustre le résultat du
 20 traitement par un plasma hydrogène à 300°C sur un film
 déposé suivant le procédé de l'invention (c'est-à-dire
 de façon discontinue) et suivant un procédé standard
 (c'est-à-dire de façon continue).

Epaisseur Ni	3 nm	3 nm	10 nm
Moyenne	18 nm	Pas de mise en goutte	Pas de mise en goutte
Ecart-type	0,5		
Procédé de dépôt Ni	Suivant l'invention	Standard	Standard

Tableau III

On voit que les couches standard ne sont pas mises en goutte par le procédé plasma à basse température contrairement aux couches réalisées suivant l'invention.

5

Exemple 3 (pression partielle d'O₂ + plasma)

Dans cet exemple, le matériau est traité sous pression partielle d'O₂ et par plasma.

La couche 12 de TiN est une couche de 60 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation cathodique réactive.

Le gaz de pulvérisation est un mélange argon/azote (80 %/20 %).

La couche 14 de Ni est réalisée par canon à électrons à température ambiante avec le dispositif décrit ci-dessus. Lors du dépôt de Ni on rajoute une pression partielle d'oxygène de 3.10^{-5} mbar.

On réalise le fractionnement de la couche au moyen du procédé plasma H₂, comme décrit dans l'exemple précédent, à 300°C.

Le tableau IV rassemble les résultats relatifs à la taille des particules de catalyseur avec introduction d'une pression partielle d'oxygène pendant le dépôt.

25

Epaisseur Ni	3 nm	3 nm	10 nm	10 nm
Pression partielle O ₂	0	3.10^{-5} mbar	0	3.10^{-5} mbar
Moyenne	18 nm	13,5 nm	Pas de mise en goutte	24 nm
Ecart-type	0,5	0,5		0,5

Tableau IV

Le tableau IV fait apparaître le rôle de l'oxygène pendant le dépôt du Ni. On peut contrôler le diamètre des grains de catalyseur en ajustant la pression partielle d'oxygène, typiquement entre 10^{-6} et 10^{-4} mbar.

Les catalyseurs réalisés suivant l'invention présentent donc une très bonne stabilité thermique, au moins jusque 650°C . Après deux heures à 630°C , pour une couche de 3 nm de Ni traitée par plasma, la valeur moyenne de la distribution est passée de 18 nm à 23 nm.

La croissance des nanotubes peut ensuite être réalisée de manière tout à fait satisfaisante avec un procédé CVD (dépôt chimique en phase vapeur) thermique à 540°C et avec C_2H_2 comme gaz réactif.

La figure 4 illustre la croissance de nanotubes obtenus sur un catalyseur selon l'invention, à 540°C , avec un procédé CVD à 540°C (tubes de 20 nm environ). Il s'agit d'une image MEB avec grossissement $\times 100000$.

On voit donc que le catalyseur réalisé suivant l'invention satisfait aux critères suivants :

- forte réactivité, à des températures comprises entre 500°C et 600°C ;
- très forte division du catalyseur, le diamètre moyen des particules obtenues pouvant être compris entre 10 nm et 90 nm, selon l'épaisseur du catalyseur ;
- stabilité dans les conditions de température utilisées, c'est-à-dire au moins jusqu'à 650°C ;
- facilité à intégrer dans la technologie d'un dispositif car les dépôts sont réalisés à la

température ambiante et sont donc compatibles avec des étapes de « lift off » résine classique.

On peut donc ainsi facilement, par ces étapes, localiser le dépôt du catalyseur.

5 L'invention concerne plus généralement un procédé permettant d'obtenir, sur une face d'un support, des particules de densité et de taille contrôlées d'un matériau donné. Ce matériau peut être métallique (fer, ou nickel, ou cobalt, ou composés
10 semi-conducteurs, par exemple le silicium). Il est pour cela déposé de façon discontinue en film mince (typiquement de quelques nanomètres) sur le support, puis mis en goutte par un traitement thermique ou un traitement plasma.

15 La face du support est choisie pour peu interagir avec le matériau à diviser (peu de diffusion, pas ou peu de réaction chimique). C'est le cas du nickel sur TiN, mais aussi plus généralement des métaux sur un oxyde ou du silicium sur un oxyde. Au besoin,
20 une barrière de diffusion peut être interposée (par exemple en TiN, ou en un oxyde,...).

Ce procédé peut avoir des applications autres que la catalyse pour la croissance de nanotubes.

Les particules ainsi réparties peuvent
25 servir à contrôler la rugosité de surface dudit support, sa structuration à l'échelle de la taille des gouttes, soit environ 20 nm. Cette surface structurée peut être par la suite recouverte d'un oxyde (par exemple de la silice), puis polie pour obtenir un
30 mélange calibré de particules, par exemple métalliques, dans un oxyde (avec des applications de type CERMET).

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation d'une couche
(14) fragmentée d'un matériau sur un support,
5 caractérisé en ce qu'il comporte :

- une étape de dépôt, de façon discontinue, d'une couche mince (14) de ce matériau sur ledit support,
- puis une étape de mise en goutte de cette couche mince.

10

2. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la mise en goutte est obtenue par traitement thermique.

15

3. Procédé selon la revendication 1, dans laquelle la mise en goutte est obtenue par traitement plasma d'hydrogène à basse température.

4. Procédé selon l'une des revendications
20 1 à 4, comportant une étape préalable de dépôt d'une couche (12) de barrière thermique ou de diffusion.

5. Procédé selon la revendications 4, la
couche (12) de barrière thermique ou de diffusion étant
25 en TiN, le matériau étant du nickel.

6. Procédé selon l'une des revendications
1 à 5, dans lequel le matériau est un métal.

7. Procédé selon l'une des revendications
30 1 à 6, l'étape de dépôt de couche de matériau étant

réalisée en présence d'une pression partielle d'oxygène.

8. Procédé de croissance de nanotubes ou
5 de nanofibres de carbone, comportant :

- la réalisation d'une couche de métal catalytique selon l'une des revendications 1 à 7,
- la croissance de nanotubes ou de nanofibres sur la couche de catalyseur ainsi obtenue.

10

9. Procédé selon la revendication 8, la croissance de nanotubes ou de nanofibres étant obtenue par dépôt chimique en phase vapeur.

15

10. Procédé de réalisation d'une surface d'un support à rugosité contrôlée, comportant :

- la réalisation d'une couche mince fragmentée de matériau sur ce support, selon l'une des revendications 1 à 7.

20

11. Procédé selon la revendication 10, comportant en outre :

- la formation d'une couche d'oxyde sur la couche de matériau ainsi formée,
- 25 - une étape de polissage.

12. Procédé de réalisation d'un mélange métal/oxyde en surface d'un support comportant :

- la réalisation d'une couche mince fragmentée
30 d'un matériau métallique sur ce support selon l'une des revendications 1 à 7.

- la formation d'une couche d'oxyde sur la couche de matériau ainsi formée,
- une étape de polissage.

1 / 2

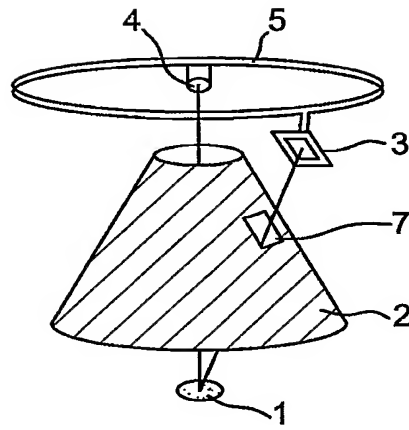


FIG. 1

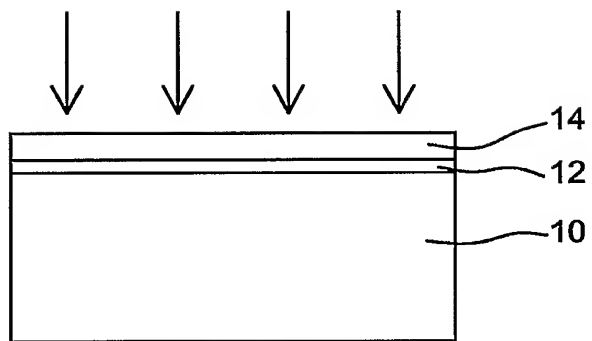


FIG. 2

2 / 2

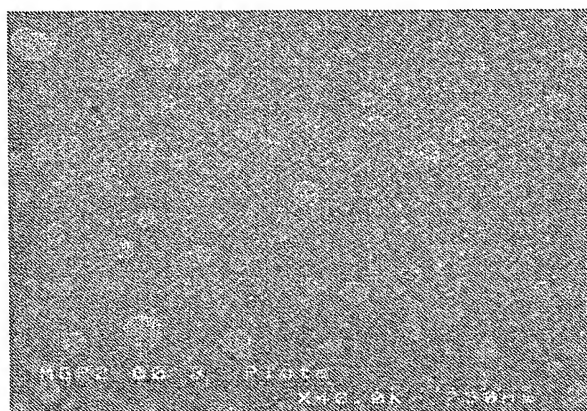


FIG. 3A

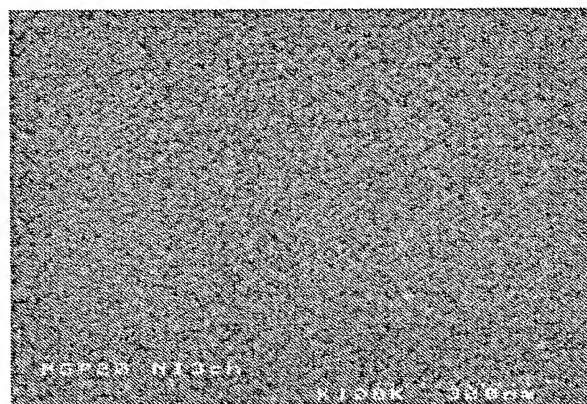


FIG. 3B

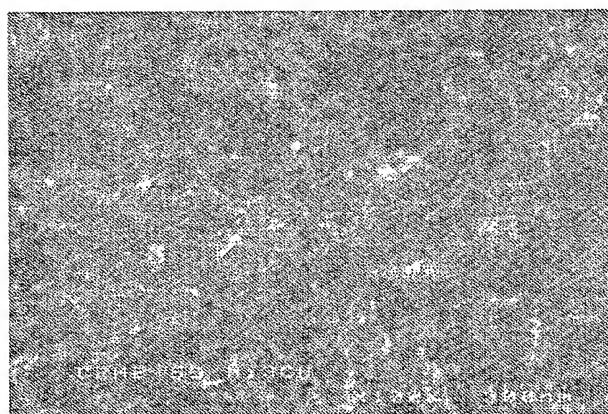


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR200 5/050073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J37/34 C23C14/22 C23C14/04 C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/027011 A (LEE IDA ; UT BATTELLE LLC (US)) 3 April 2003 (2003-04-03) page 11, line 5 - line 28; figures 5,8 page 12, line 9 - line 14 page 13, line 22 - line 24 -----	1-9
X	US 2003/234417 A1 (MAES JAN WILLEM ET AL) 25 December 2003 (2003-12-25) paragraphs '0043!, '0044!; figures 2a,2b ----- -/-	1-4,7, 10-12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 June 2005

Date of mailing of the international search report

15/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2005/050073

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MASAKO YUDASAKA ET AL: "SPECIFIC CONDITIONS FOR NI CATALYZED CARBON NANOTUBE GROWTH BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 67, no. 17, 20 October 1995 (1995-10-20), pages 2477-2479, XP000544337 ISSN: 0003-6951 cited in the application the whole document	1-12
X	WO 96/22841 A (SANDIA CORP) 1 August 1996 (1996-08-01) claims 1,3	1,2,10
X	US 5 084 144 A (REDDY N R K VILAMBI ET AL) 28 January 1992 (1992-01-28) column 5, line 64 - column 6, line 5 column 11, line 50 - line 66	1-4,10
X	COTELL C M ET AL: "Microstructural development of thin films grown by pulsed laser deposition" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 32, no. 3, 1 July 1995 (1995-07-01), pages 221-230, XP002297626 ISSN: 0921-5107 the whole document	1-3,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050073

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03027011	A	03-04-2003	US 2002046953 A1 EP 1399385 A2 JP 2005503273 T WO 03027011 A2	25-04-2002 24-03-2004 03-02-2005 03-04-2003
US 2003234417	A1	25-12-2003	NONE	
WO 9622841	A	01-08-1996	AU 4965896 A CA 2186102 A1 EP 0757598 A1 JP 9511028 T WO 9622841 A1	14-08-1996 01-08-1996 12-02-1997 04-11-1997 01-08-1996
US 5084144	A	28-01-1992	EP 0603175 A1 WO 9304222 A1	29-06-1994 04-03-1993

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2005/050073

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J37/34 C23C14/22 C23C14/04 C01B31/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C23C C01B B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 03/027011 A (LEE IDA ; UT BATTELLE LLC (US)) 3 avril 2003 (2003-04-03) page 11, ligne 5 - ligne 28; figures 5,8 page 12, ligne 9 - ligne 14 page 13, ligne 22 - ligne 24	1-9
X	US 2003/234417 A1 (MAES JAN WILLEM ET AL) 25 décembre 2003 (2003-12-25) alinéas '0043!, '0044!; figures 2a,2b ----- -/--	1-4,7, 10-12

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

15/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veefkind, V

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MASAKO YUDASAKA ET AL: "SPECIFIC CONDITIONS FOR NI CATALYZED CARBON NANOTUBE GROWTH BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 67, no. 17, 20 octobre 1995 (1995-10-20), pages 2477-2479, XP000544337 ISSN: 0003-6951 cité dans la demande le document en entier -----	1-12
X	WO 96/22841 A (SANDIA CORP) 1 août 1996 (1996-08-01) revendications 1,3 -----	1,2,10
X	US 5 084 144 A (REDDY N R K VILAMBI ET AL) 28 janvier 1992 (1992-01-28) colonne 5, ligne 64 - colonne 6, ligne 5 colonne 11, ligne 50 - ligne 66 -----	1-4,10
X	COTELL C M ET AL: "Microstructural development of thin films grown by pulsed laser deposition" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 32, no. 3, 1 juillet 1995 (1995-07-01), pages 221-230, XP002297626 ISSN: 0921-5107 le document en entier -----	1-3,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR2005/050073

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Memb re(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 03027011 A	03-04-2003	US 2002 046953 A1 EP 1 399385 A2 JP 2005 503273 T WO 03 027011 A2	25-04-2002 24-03-2004 03-02-2005 03-04-2003
US 2003234417 A1	25-12-2003	AUCUN	
WO 9622841 A	01-08-1996	AU 4 965896 A CA 2 186102 A1 EP 0 757598 A1 JP 9 511028 T WO 9 622841 A1	14-08-1996 01-08-1996 12-02-1997 04-11-1997 01-08-1996
US 5084144 A	28-01-1992	EP 0 603175 A1 WO 9 304222 A1	29-06-1994 04-03-1993